



光エネルギーの効率的利用に資する分子システム “フォトン・アップコンバージョン液体”の開発

概要

九州大学大学院工学研究院／分子システム科学センター（CMS）の君塚信夫 主幹教授、楊井伸浩 助教、段 鵬飛 CMS 助教の研究グループは、低エネルギーの光を高エネルギーの光に変換する機能を有する“フォトン・アップコンバージョン（※1）”液体システムを世界で初めて開発しました。

この成果は、これまでのアップコンバージョン技術が抱えていた、①空気中（酸素の存在下）で機能しない、②揮発性の有機溶媒を用いる、③短い励起寿命（※2）の間に2つの励起分子が拡散衝突する必要がある、などの問題点を一挙に解決するものです。

今回の開発は、従来の「揮発性有機溶媒中において2つの発光性分子が拡散衝突するメカニズム」ではなく、(1) 発光性分子自身が液体であるために溶媒を必要とせず、(2) 励起エネルギーが高密度で存在する液体分子間を移動して衝突するという、全く新しいアップコンバージョン機構を実現したもので、学術的にも大きなインパクトのある成果です。この新手法を発展させ、これまで利用できていなかった低エネルギーの近赤外光を、可視光などの高エネルギー光へ変換できれば、太陽電池や人工光合成などの太陽光を利用するエネルギー創製技術の効率を高めることができると期待されます。

本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）の研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」における研究課題「自己組織化に基づくナノインターフェースの統合構築技術」の一環として行われ、米国化学会誌『*Journal of the American Chemical Society*』のオンライン速報版で12月12日に公開されました。

背景

「フォトン・アップコンバージョン」とは、低いエネルギーの光を高いエネルギーの光に変換するエネルギー創製技術です。これまで活用できなかった低いエネルギーの光（近赤外光など）を高いエネルギーの光（可視光など）に変換できれば、太陽電池や水の可視光分解（水素エネルギー製造）をはじめ、太陽光の利用効率が飛躍的に向上する可能性があるため、世界中で活発な研究が行われています。

フォトン・アップコンバージョンの機構として、これまで多光子吸収などの非線形光学現象に基づく機構が知られていますが、この多光子吸収を起こすためにはレーザー光（非常に強い励起光）を必要とし、太陽光などの自然光を用いることはできません。そこで近年では、弱い励起光でもアップコンバージョン発光を観測できる三重項（※3）—三重項消滅（triplet-triplet annihilation; TTA）を経る機構が注目を集めています。このTTA機構によるアップコンバージョンでは、ドナー（増感剤）、アクセプター（発光体）として働く2種の色素分子を有機溶媒に溶解させます（図1-（1））。まず光を吸収して三重項励起状態となったドナーがアクセプターに三重項エネルギー移動します。これにより生じた励起三重項にある2つのアクセプター分子が溶液中を拡散して衝突すると、そのうち1分子が三重項状態よりも高い励起一重項状態となり、この励起一重項状態から高いエネルギーの光を発します。

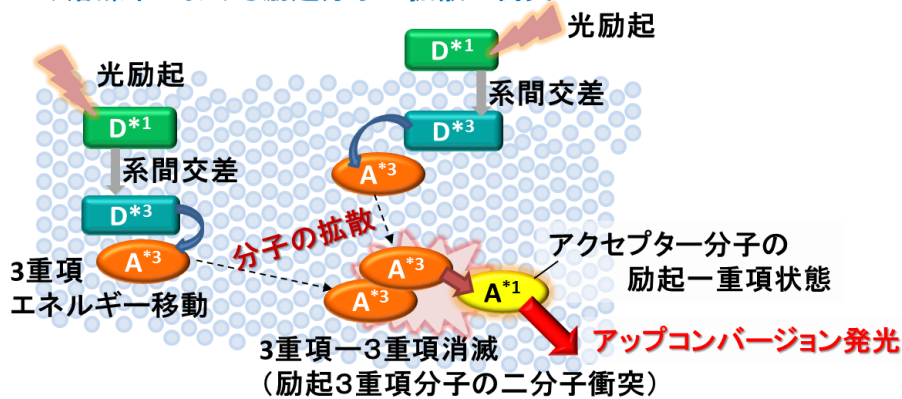
一方、このTTA過程を担う励起三重項状態は酸素により容易に失活するため、空気中ではアップコンバージョンが起こらないという致命的な欠点がありました。また、揮発性の有機溶媒を用いるため、太陽電池などのシステムに応用することは事実上不可能でした。そこで、高分子（ポリマー）フィルム中にドナーとアクセプターを混ぜ込んで、その解決を図ろうとする研究もなされています。し

かしながら、ポリマー中では溶液中に比べて分子の拡散・衝突が起こりにくいため、TTA の高効率化をはかることは困難でした。

■ 内 容

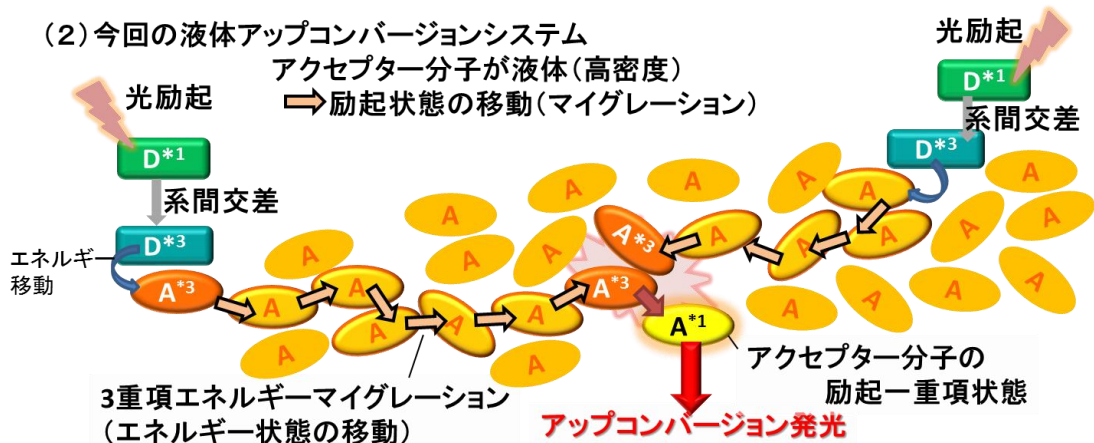
今回、研究グループは、色素分子自体が液体であり、この液体分子間を三重項励起エネルギーが移動するという、新しいメカニズムに基づく高効率のフォトン・アップコンバージョンを実現しました (図 1- (2))。これは、従来の媒体 (有機溶媒、ポリマー) に溶解した励起色素分子の拡散に基づく方法論と一線を画す機構です。さらに、この三重項エネルギー移動に基づくアップコンバージョンにおいては空気 (酸素) が存在しても影響をうけず、空气中で作動することを明らかにしました。

(1) これまでの光アップコンバージョンシステム (脱酸素が必須) → 溶媒中における励起分子の拡散 & 衝突



- D*1 ドナー (増感剤) 分子の一重項励起状態
- D*3 ドナー (増感剤) 分子の三重項励起状態
- A*1 アクセプター (発光分子) の一重項励起状態
- A*3 アクセプター (発光分子) の三重項励起状態
- 溶媒分子

(2) 今回の液体アップコンバージョンシステム



酸素存在下で高効率のアップコンバージョンが可能

図 1. 今回開発した “フォトン・アップコンバージョン” 液体システム (2) と従来 (1) との違い

研究グループは、エネルギーを効率的に移動させるアクセプター（発光体）分子として、液体状の色素に着目しました。柔軟性の高い分岐アルキル鎖を色素分子に導入すると液体になることは古くから知られており、すでに市販の日焼け止め等において実用化されています。発光性の色素に柔軟性の高い分岐アルキル鎖を導入すると、液体（機能性液体、※4）となります。この液体中では、色素が高密度に存在するため、溶液中に分子的に希釈した状態とは異なる特徴を示すことが期待されます。

そこで、研究グループは、アクセプター色素にアルキル鎖を修飾した発光性液体を合成し、その液体中に溶解できるドナー色素を新たに開発しました。アクセプターとしてはジフェニルアントラセンに分岐アルキル鎖を導入した分子性液体（図2-a）-1、図3の黄色の分子）を用い、その液体中にドナー分子としてポルフィリン白金錯体にアルキル鎖を修飾した化合物（図2-a）-2、図3の赤色の分子）を溶解させました。その結果、フォトン・アップコンバージョンを示す液体分子システムを世界で初めて開発しました（図1-（2）、図2、図3）

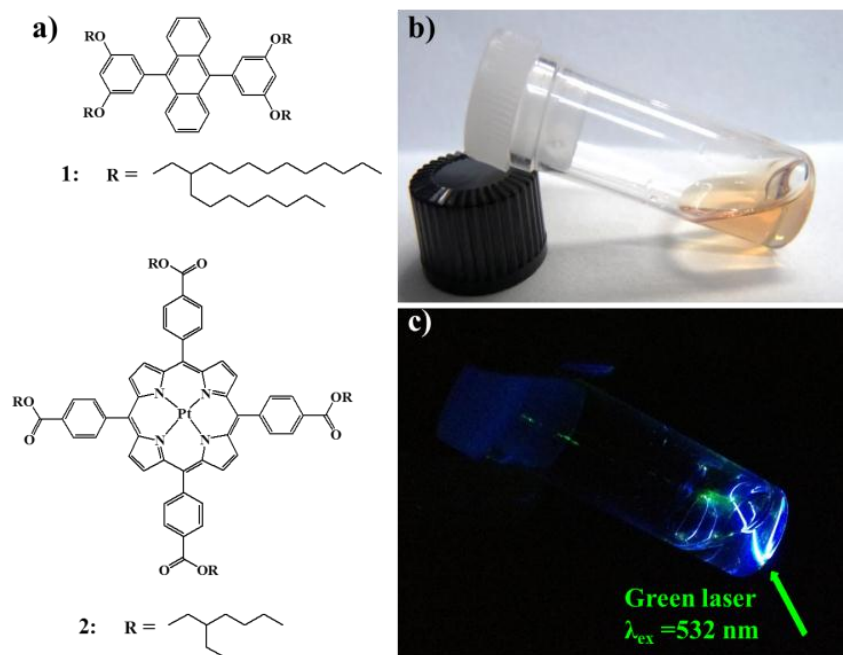


図2.

a) 化合物 1（アクセプター）、
 2（ドナー）の分子構造、
 b) アクセプター液体 1 の写真
 c) 空気中でフォトン・アップコンバージョンを示す様子（緑色の入射光（532 nm）を青色の発光（433nm）へと変換）

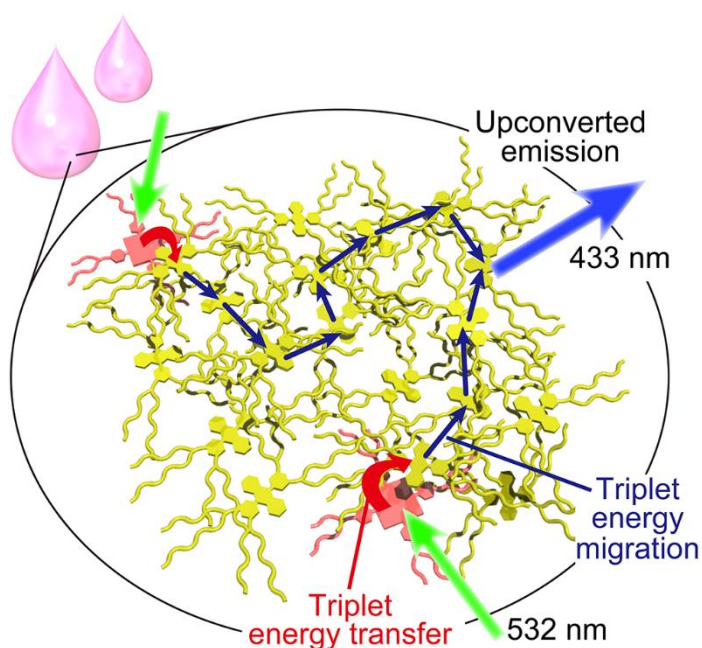


図3. 今回開発した液体アクセプター色素（黄）中における三重項エネルギー移動（エネルギー・トランスファー）（ドナー（赤、増感剤）→アクセプター）、三重項エネルギーマイグレーション（アクセプター分子間）、三重項励起状態の衝突と、その結果得られる励起一重項状態からのアップコンバージョン発光（模式図）

今回開発したドナー色素を溶解したアクセプター液体は、緑色の光を当てると、青色の発光を示しました（図2-c）。スペクトル測定においても、入射光（532 nm）よりも短波長側（433 nm、高エネルギー側）にアップコンバージョン発光が観測されました。

これまで報告されているアップコンバージョン（有機溶媒中）においては、空気中に存在する酸素によって三重項励起状態が失活するために、厳密な脱酸素処理を施す必要がありました。今回のアクセプター液体を用いるアップコンバージョン分子システムでは、空気中においても強いアップコンバージョン発光が見られました。また、このアップコンバージョン発光は、 100 mW/cm^2 以下という比較的弱い励起光を用いても観測されました。アップコンバージョン発光の効率（量子収率）は28%に達し、この値はこれまで報告されている無溶媒（高分子固体）系で報告されている最高値に匹敵する値です。

■効果

今回、新たに開発したアップコンバージョン機構は、液体アクセプター中において、三重項励起エネルギーが移動（マイグレーション）（※5）するというもので、従来の分子自体が溶媒中を拡散し、衝突する機構と異なる、新しいメカニズムです。この機構に従うことは、分子の拡散が抑えられる低温のガラス状態（固体）においてもアップコンバージョン発光が観測されたことから実証されました。

以上のように、今回初めて開発した液体アップコンバージョン分子システムは、単純な分子システムであるにもかかわらず、空気中においても高効率なフォトン・アップコンバージョンを実現できます。溶液中における分子の拡散ではなくエネルギーそのものを移動させるという新しいコンセプトに基づく光アップコンバージョンを開拓したものであり、学術のみならず産業的にも大きな波及効果をもたらす成果です。

■今後の展開

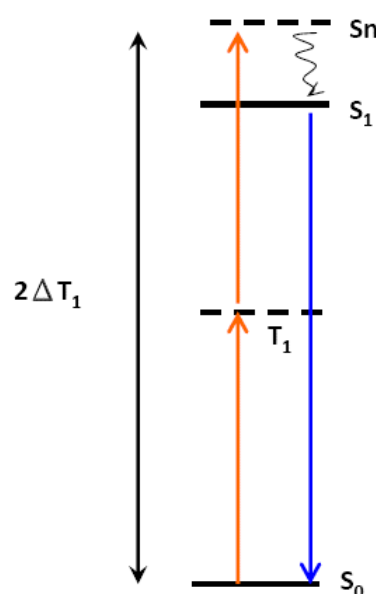
液体アクセプターとドナーの組み合わせは数多く考えられることから、極めて汎用性のある手法です。アクセプター分子の分子設計や、ドナー分子との組み合わせを変えることにより、更にフォトン・アップコンバージョンの効率を高めることができるものと期待されます。仮に近赤外光を可視光に変換することや、可視光を紫外光に変換することが可能になれば、太陽電池や水の可視光分解（水素エネルギー製造）（※6）の効率を高めることにつながるものが大いに期待されます。

【用語解説】

（※1）フォトン・アップコンバージョン

低いエネルギーを持つ光を高いエネルギーを持つ光に変換する技術の総称。古典的には第二次・第三次高調波発生、多光子吸収などの非線形光学現象が用いられ、現在でも光学素子として用いられるが、非常に強い光を必要とするため、太陽光の利用には適さない。また最近では、希土類元素の多段階励起を用いる方法も多く報告例があるが、こちらも太陽光より数桁高い強度の光が必要とされ、不適である。そこで近年、弱い光でもアップコンバージョンを発現することが可能な、三重項—三重項消滅（triplet-triplet annihilation; TTA）を基盤とする機構が注目を集めている。ここではまずドナー色素が光を吸収して一重項となり、系間交差を経て三重項になる。そしてドナーの三重項からアクセプターの三重項へとエネルギー移動が起こり、続いてアクセプターの三重項同士が衝突してアクセプターの一重項を形成し、最終的にアクセプターの一重項から高エネルギーの蛍光が発される。

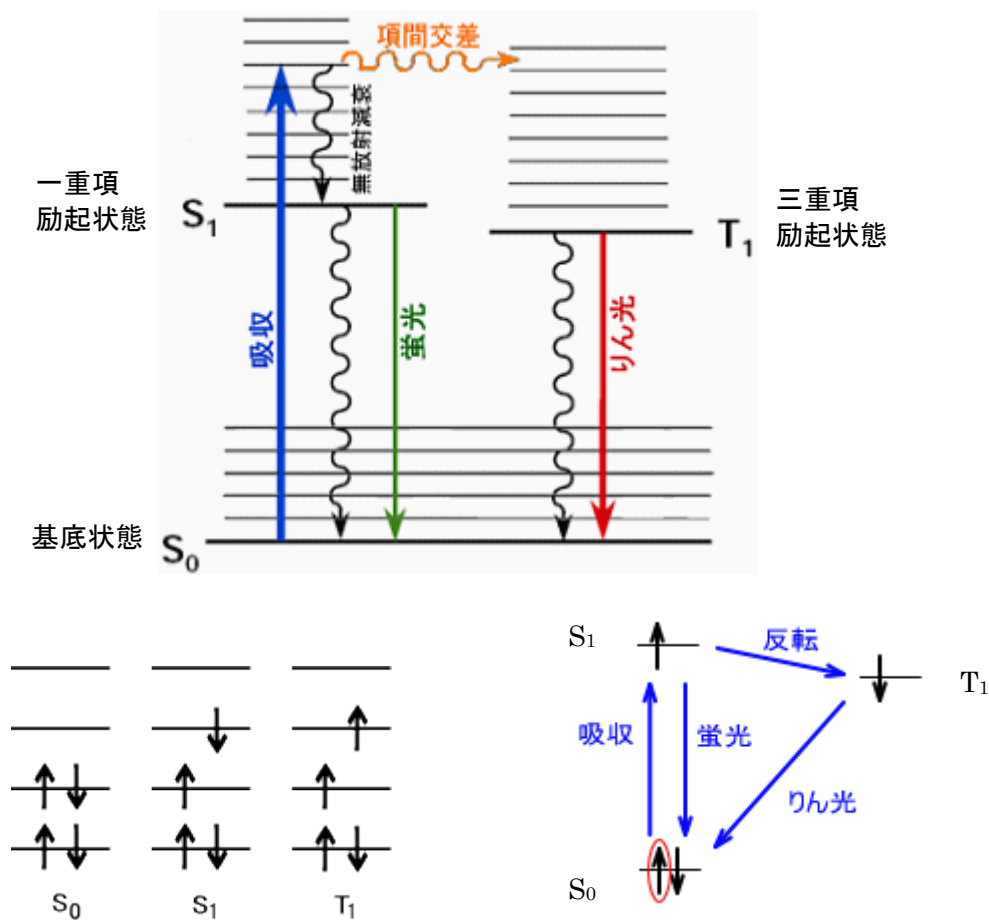
Triplet-triplet annihilation (TTA)



(※2) 励起、励起寿命

光励起とは、原子や分子が外か光エネルギーを与えられ、もとのエネルギーの低い安定した状態（基底状態、 S_0 ）からエネルギーの高い状態（励起状態、 S_1 ）へと電子が移る（遷移する）こと。励起された分子は、緩和により第一励起一重項の最低振動準位へとエネルギー減衰した後、蛍光を放出して基底状態へ戻る。一方、分子が一重項励起状態にある間にエネルギーの低い三重項状態（※3）に項間交差すると、その最低振動準位からりん光を放出して基底状態へ戻る。

ここで光吸収によって分子が基底状態から励起状態に移るとき、基本的に電子スピン（矢印）の向きはそのまま保存される。したがって遷移後は右図の中央のようなスピン配列になっている(S_1)。この電子スピンの向きが反平行になっている状態を「励起一重項状態： S_1 」と呼ぶ。 S_1 から S_0 へ戻るときに、差分のエネルギーが蛍光として放射される。一方、 S_1 から項間交差が起きると、スピンの向きが変わり右端のように電子スピンの向きが平行になる(T_1)。この状態を「励起三重項状態： T_1 」と呼んでいる。 T_1 から S_0 へ戻るときに、差分のエネルギーがりん光として放射される。



S_0 : 基底状態、 S_1 : 励起一重項状態、 T_1 : 励起三重項状態 の電子配置

【励起寿命、蛍光寿命、りん光寿命】

試料に光パルスを入射した後、その蛍光の減衰の様子を高速な検出系で観測する。蛍光寿命 τ は、蛍光分子が励起状態にとどまる平均時間であり、蛍光強度がピーク値の $1/e$ となった時刻である。励起一重項 S_1 から基底状態への遷移（蛍光）はスピン許容であるため速く戻る。このために S_1 の寿命は短く一般に $10^{-9} \sim 10^{-8}$ 秒程度である。有機分子の最低三重項 T_1 はスピン禁制遷移であるためにその寿命は長くなり ($10^{-4} \sim 10$ 秒)、溶液中に存在する酸素により迅速に消光される。

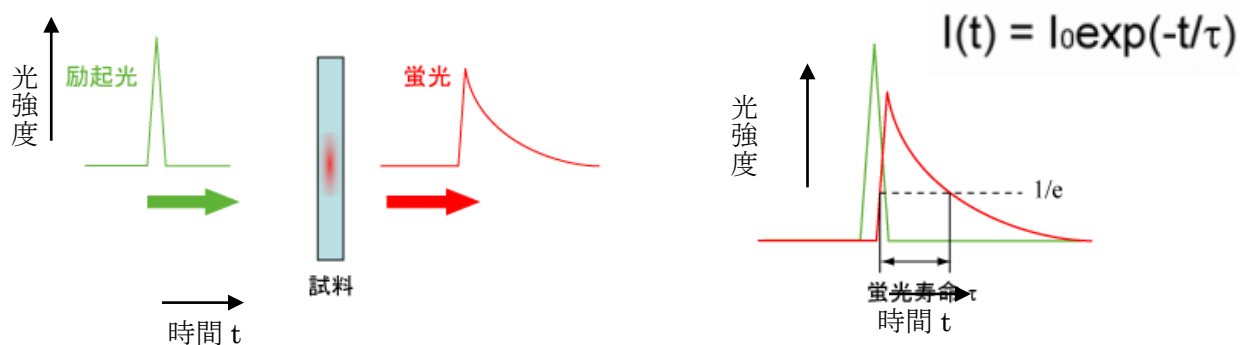
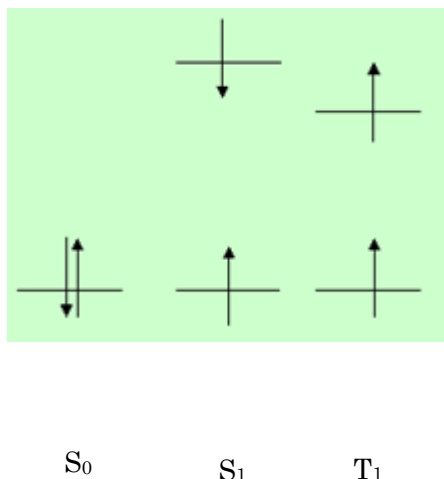


図 試料に光パルス（緑）を入射した後、試料から放出される蛍光（赤）の時間減衰。蛍光の減衰は、指数関数的におこる。蛍光寿命 $t = \tau$ 後に、蛍光強度は $1/e$ となる。

(※3) 三重項状態

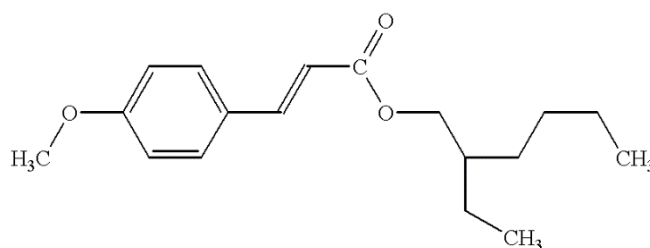
分子の状態の一つで、電子の多重度 $D = 2S + 1 = 3$ となるような、スピン量子数 $S = 1$ の状態（基底状態と励起状態の電子スピン状態が平行な状態）をいう。TTA を経るアップコンバージョンの場合、光で励起された三重項の状態が安定に存在することが必要である。酸素は普通の状態（基底状態）が三重項であるため、アップコンバージョンに必要な三重項状態を失活させる。このため、酸素の影響をいかに無くすかは、励起三重項の関与する光緩和過程の関わる多くの分野において、重要な問題である。



S_0 : 基底状態、 S_1 : 励起一重項状態、 T_1 : 励起三重項状態 の電子配置

(※4) 機能性液体

色素などの大きな機能性分子でも、分岐アルキル鎖などの柔軟部位を修飾すると液体（オイル）となる。たとえば、下に示す分岐アルキル鎖を有する紫外線吸収化合物 Ethylhexyl p-Methoxycinnamate (EHMC) は日焼け止めの有効成分として古くから利用されている。このように分子量が比較的大きいにも関わらず液体であり、分子構造に応じた特性（機能）を有する物質は「機能性液体」と呼べるであろう。

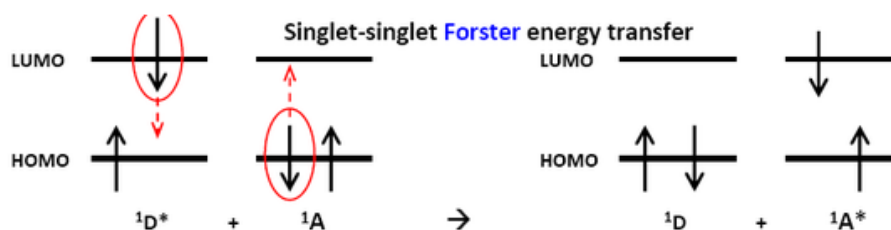


(※5) エネルギートランスファー（エネルギー移動）/エネルギーマイグレーション

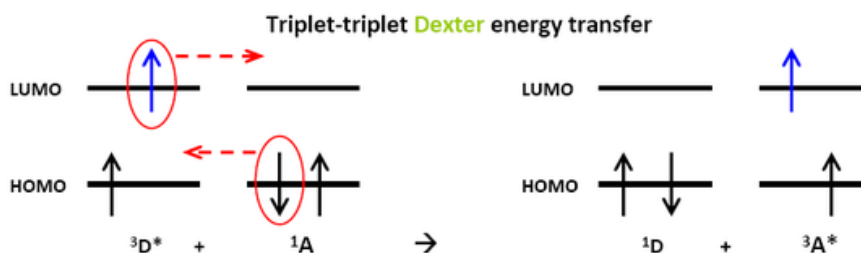
エネルギー移動は、厳密にはエネルギートランスファーとエネルギーマイグレーションの2つに大別される。エネルギートランスファーとは、2種の色素（または発色団）分子の間で励起エネルギーが移動する現象をさす。一方、結晶などにおいて、密集した同一の色素（発色団）上を励起状態が動き回る現象を、エネルギーマイグレーションと呼んで区別する。

一重項エネルギーの移動は主にフェルスター型、三重項エネルギーの移動はデクスター型と呼ばれる機構で進行する。

(1)一重項エネルギー移動（フェルスター機構：共鳴エネルギー移動）



(2)三重項エネルギー移動（デクスター機構）



フェルスター共鳴エネルギー移動(1)とは、近接した2個の色素分子（または発色団）の間で、電子の共鳴により励起エネルギーが直接移動する現象。このため、一方の分子（供与体：ドナー）で吸収された光のエネルギーによって他方の分子（受容体：アクセプター）にエネルギーが移動し、受容体が蛍光分子の場合は受容体（アクセプター）から蛍光が放射される。フェルスター共鳴エネルギー移動は、ドナー色素とアクセプター色素分子間の距離が離れていても起こり得ることが知られており、その有効半径は1~10 nmである。

一方、デクスター機構(2)では励起状態にあるドナー色素の電子と基底状態のアクセプター色素の電子を交換し合うことによりエネルギー移動が起こる。デクスター機構では分子間の接触（衝突）の必要があるため、フェルスター機構とは異なり極低温で分子の熱運動がほとんど無いような状態では起こらない。また、その有効半径も小さく0.3~1 nm程度である。

今回のアップコンバージョンは、①ドナー色素(図2、2)から液体アクセプター色素(図2、1)への三重項エネルギー移動、ならびに②アクセプター分子2間のエネルギーマイグレーションとともにデクスター型の電子交換機構でおこる。この機構では2つの分子間で電子が交換するために、分子が非常に近接(<1 nm)する必要がある。今回、液体アクセプター分子2は溶媒で希釈されておらず、発色団分子が密集しているために、分子間を三重項エネルギー状態が動き回る（エネルギーマイグレーションがおこる）現象が可能となった。

(※6) 水の可視光分解（水素エネルギー製造）

太陽光の約半分を占める可視光を用いて、水を触媒により分解して水素と酸素を製造する技術。水素を燃やすと水が出るのみなので、究極的にクリーンなエネルギーとして期待されている。紫外光を用いた水の光分解に関しては高い効率を示す触媒が報告されているが、可視光を用いる触媒に関しては未だ十分な効率が得られていない。アップコンバージョンにより可視光を紫外光へと効率よく変換できれば、既存の紫外光を用いる触媒により高効率な水の光分解ができると期待される。

論文題目

Photon Upconverting Liquids: Matrix-Free Molecular Upconversion Systems Functioning in Air

著者

Pengfei Duan , Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka

Journal of the American Chemical Society, DOI : 10.1021/ja411316s

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja411316s>

【お問い合わせ】

大学院工学研究院 主幹教授

君塚 信夫 (きみづか のぶお)

電話 : 092-802-2832

FAX : 092-802-2838

Mail : n-kimi@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

大学院工学研究院 助教

楊井 伸浩 (やない のぶひろ)

電話 : 092-802-2836

FAX : 092-802-2838

Mail : yanai@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp